

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

Our team does not own copyrights for some content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however , we are not able to contact all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: facadm16@gmail.com to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



Module de Biophysique

**Faculté de Médecine
ALGER I – CENTRE MAHERZI / ZIANIA
UNIVERSITE D'ALGER**

e-mail : biophysique_facmed-alger@hotmail.com

BIOPHYSIQUE DES SOLUTIONS - notions à retenir -

Professeur M. CHEREF

Notion d'états physiques

Introduction et définitions

Notion d'états physiques (1)

FORCES D'ATTRACTION
ENTRE PARTICULES



ATTRACTION

AGITATION THERMIQUE
FORCES DE REPULSION
INTERMOLECULAIRES



REPULSION



ETAT DE LA MATIERE

Notion d'états physiques (2)

FORCES D'ATTRACTION

- Forces entre ions (cations et anions) : loi de Coulomb
- Forces de liaison physique : forces de Van der Waals
- Forces entre ions et dipôles moléculaires : phénomène de solvation

Notions d'états physiques (5)

- Etat solide

Dans les solides, les forces d'interaction entre les atomes qui le constituent sont prépondérantes devant l'agitation thermique qui se réduit à une vibration, sans déplacement d'atomes ou de molécules.

Notions d'états physiques (6)

- Etat gazeux

Dans un gaz, les forces de cohésion intermoléculaires sont très faibles, voire négligeables.

L'état gazeux est ainsi caractérisé par le désordre conséquent à l'agitation thermique, aussi bien à grande qu'à petite distance.

Notions d'états physiques (7)

- Etat liquide (1)

Il se caractérise par un ordre à petite distance et un désordre à grande distance.

C'est l'état intermédiaire entre l'état gazeux et l'état solide. Aussi, a-t-il des propriétés communes avec chacun d'eux.

Notions d'états physiques (8)

- Etat liquide (2)

Comme un gaz, il obéit à la même équation régissant sa vapeur (*équation de Van der Waals*)

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Comme un solide, il présente une cohésion qui n'est toutefois pas suffisante pour lui imposer une forme bien définie.

Biophysique des solutions

définitions

Notions de solution (1) : définition

De manière générale, une solution est un mélange homogène en phase condensé (liquide ou solide)

C'est le mélange d'au moins deux substances.

Le **solvant** est, par convention, le plus abondant. La, ou les, autre(s) substance(s) présente(s) est(sont) appelée(s) **soluté(s)**.

Notions de solution (3)



SOLUTION = SOLUTE + SOLVANT

Soluté : un ou plusieurs solides, liquides, ou gaz



**avec la nécessité que le résultat
soit
une seule phase liquide**

Notions de solution (4) : remarques

DIFFERENCIATION ENTRE SOLUTION ET SUSPENSION

- solution : mélange homogène en une seule phase d'au moins deux substances
(généralement liquides mais peuvent être solide ou gazeuse)
- suspension : mélange hétérogène en deux phases
(phase dispersante contenant la phase dispersée)

Concentration d'une solution

Expression de la composition quantitative d'une solution

caractérisation

définitions (1)

- Concentration pondérale C_p

Elle traduit le rapport de la masse du soluté m_s au volume V de la solution :

$$C_p = m_s / V$$

Elle est souvent exprimée sous la forme d'une masse du soluté dans le volume unité de la solution (g/l).

Remarques :

Pratique d'emploi mais peu satisfaisante théoriquement :

- V dépend de la température
- V n'est pas forcément égal à la somme des volumes de constituants (contraction ou dilatation selon la nature attractive ou répulsive des molécules des substances mélangées)

définitions (2)

- Concentration molaire (ou molarité) m

Elle traduit le rapport du nombre n de moles présentes dans un volume V de solution :

$$m = n / V$$

Si M est la masse molaire du soluté et C_p sa concentration pondérale, la molarité m s'écrit :

$$m = n / V = C_p / M$$

Remarques :

- La concentration molaire a pour dimension L^{-3} .
- L'unité de volume est souvent le litre.

définitions (3)

- Concentration osmolaire (ou osmolarité) ms

Certains corps se dissocient en solution, et chaque molécule donne naissance à α particules (pour exemple $\alpha = 2$ pour NaCl).

Pour une mole de soluté, correspond α osmoles de ce soluté. La concentration osmolaire est le nombre d'osmoles par unité de volume.

Remarque :

- La concentration osmolaire est égale à la concentration molaire pour les molécules dites neutres (glucose, urée,...).

définitions (4)

- Concentration molale (ou molalité) m_L

Il s'agit du nombre de moles rapporté à la masse du solvant.

La molalité m_L est définie comme le nombre n de moles par unité de masse M du solvant :

$$m_L = n / M$$

Remarques :

Cette manière d'exprimer la concentration permet de s'affranchir des variations dans le volume final. La molalité a pour dimension les moles/kilogrammes [mol/kg].

Elle intervient directement dans les relations de Fick (diffusion), de van't Hoff (pression osmotique, ou de Donnan (équilibre électro-diffusif)

définitions (5)

- Concentration osmolale (ou osmolalité) m_{SL}

Sur la même base que l'osmolarité, vis-à-vis de la dissociation d'un corps en α particules (pour exemple $\alpha = 2$ pour NaCl), il s'agit d'exprimer le nombre d'osmoles rapporté à la masse du solvant.

Pour une mole de soluté, correspond α osmoles de ce soluté. La concentration osmolale est le nombre d'osmoles par unité de masse.

définitions (6)

- Fraction molaire

Elle s'exprime comme le rapport du nombre de moles d'un constituant par le nombre total de moles des divers constituants de la solution considérée.

On s'affranchit ainsi de la double notion solvant - soluté. La fraction molaire est un nombre sans dimension.

définitions (7)

- La concentration équivalente

Afin d'apprécier le nombre de charges électriques par unité de volume de solution, on définit la concentration équivalente qui s'exprime comme le produit de la concentration molaire des ions présents dans la solution par la valence de celui-ci

La concentration équivalente d'un ion (Q est la quantité d'électricité) s'exprime soit en équivalent par litre (QL^{-3}), soit en équivalent par kg de solvant (QM^{-1})

Dans ce cadre, on suppose la dissociation du soluté comme totale.

Nature de la solution :

idéale ou réelle, diluée ou concentrée

définition et caractérisation

Solutions (1) : solution idéale (1)

- Une solution est dite idéale si les forces intermoléculaires déjà existantes dans le solvant pur ne sont pas modifiées par la présence du (ou des) soluté(s).
- Les différentes interactions intermoléculaires sont d'intensité égale (solvant-solvant, soluté-solvant, soluté- soluté). La pression interne de la solution est égale à la même que celle du solvant.

Remarque :

Une solution tendra vers la solution dite idéale lorsque celle-ci sera suffisamment diluée :

le nombre d'interactions soluté-solvant et soluté-soluté négligeables devant le nombre d'interactions solvant-solvant.

Solutions (3) : solution idéale ou réelle ?

SOLUTION IDEALE

→ DEVELOPPEMENT THEORIQUE

→ EDICTION DE LOIS SIMPLES ET UTILES

SOLUTION REELLE

→ prise en compte des énergies de liaison et de l'agitation thermique

→ prise en compte des liaisons intermoléculaires

(nature très complexe de ces liaisons dans les liquides non purs du fait de la diversité des énergies de liaison)

Solutions (4) : concentrées ou diluées

- Solution concentrée :
 - le volume du (ou des) soluté(s) n'est plus négligeable devant celui du solvant.
- Solution diluée :
 - La concentration du ou des soluté(s) est très faible voire négligeable devant celle du solvant.

Remarque :

Par la caractérisation de la conductivité équivalente, les lois applicables aux solutions diluées peuvent être appliquées également aux solutions concentrées.

Solutions : Classification

Caractérisation selon la taille

Selon la taille des particules (1)

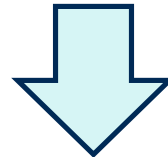
- Solutions micromoléculaires : approche simplifiée
 - quelques dizaines d'atomes
 - petite taille des particules $<10^{-9}$ m
 - exemples : sels minéraux (NaCl), glucose, urée
 - effets liés à leur osmolalité
 - capacité de visualisation : microscopie électronique

Selon la taille des particules (3)

- Solution macromoléculaire : approche simplifiée
 - entre 10^3 et 10^9 atomes
 - grande taille des particules $>10^3$ Å
 - masse molaire comprise entre $5 \cdot 10^3$ g et 10^4 g
 - capacité de visualisation : microscopie optique
 - certaines membranes leur sont imperméables

Selon la taille des particules (4)

- Solutions colloïdales : approche simplifiée
 - grosses molécules  exemple : le tissu sanguin
 - ce n'est pas une vraie solution au sens défini précédemment
 - état intermédiaire entre une solution « vraie » et une suspension (amas moléculaire formant un mélange plus ou moins dispersé et stable avec le solvant)



FORMATION POSSIBLE DE GELS

réseaux moléculaires

entre lesquels le solvant et les solutés micromoléculaires se déplacent librement

Solutions macromoléculaires

Définition - Caractérisation

Macromolécules : Introduction (1)

SECONDE MOITIE DU XX^{ème} SIECLE



CONCEPTION ET MISE EN ŒUVRE DE MATIERES PLASTIQUES
(composés tels le nylon, les polyamides, les polyester)



COMPORTEMENT ET USAGES

DEPENDANCE INTIME DE LA COMPOSITION CHIMIQUE

Macromolécules : Introduction (2)

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE
DE
MACROMOLECULES ARTIFICIELLES



AIDE CONSIDERABLE
A L'ETUDE ET A LA COMPREHENSION
DES MACROMOLECULES DITES BIOLOGIQUES

acides nucléiques, protéines, polysides, copolymères biologiques

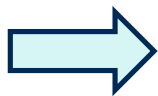
Définition (1)

MACROMOLECULES

→ GROS EDIFICES MOLECULAIRES

→ ASSOCIATION COVALENTE DE MILLIERS
OU DE CENTAINES DE MILLIERS D'ATOMES

→ MASSES MOLAIRES : JUSQU'À DES ORDRES DE 10^9 g



Remarque : unité de masse molaire en biophysique des macromolécules : le dalton [d]

Définition (2)

MACROMOLECULES

→ Polymères : association covalente de monomères

→ Taille suffisamment grande pour ne traverser les membranes dites dialysantes

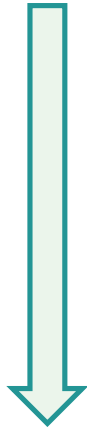
→ Masse molaire minimale de l'ordre de $5 \cdot 10^3$ g

Biopolymères (1) : propriétés générales

BIOPOLYMERES



HOMOPOLYMERES



HETEROPOLYMERES

- simples: formés d'unités monomériques identiques (même taille et même poids), la chaîne polymérique est uniforme (oligomère). exemples : amidon, glycogène

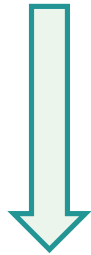
complexes: formés de plusieurs chaînes oligomériques identiques, cas des macromolécules à conformation quaternaire. exemples : hémoglobine, collagène

- appelés aussi copolymères :
formés d'unités monomériques différentes.

- autre sous-catégorie regroupe ceux qui sont formés par l'association de polymères ou chaînes de nature chimique distincte. Ce sont les glycoprotéines :
les virus, les systèmes membranaires, les nucléoprotéines, etc ...

Biopolymères (2) : mode de dispersion

HOMOPOLYMERES



SOLUTIONS MONODISPERSES

HETEROPOLYMERES



SOLUTIONS HETERODISPERSES

Notion de conformation : généralités

Principe général de la détermination des conformations

nombreuses propriétés
physiques et biologiques des macromolécules



DEPENDANCE FORTE

forme de la particule en solution

Calcul à l'avance des propriétés d'une particule donnée

Comparaison entre les mesures effectuées sur une macromolécule réelle
et les paramètres calculés pour divers modèles

à condition que celle-ci soit mathématiquement simple

Détermination de la configuration la plus probable du polymère inconnu

Notion de conformation : biopolymères

CONCEPT DE CONFORMATION



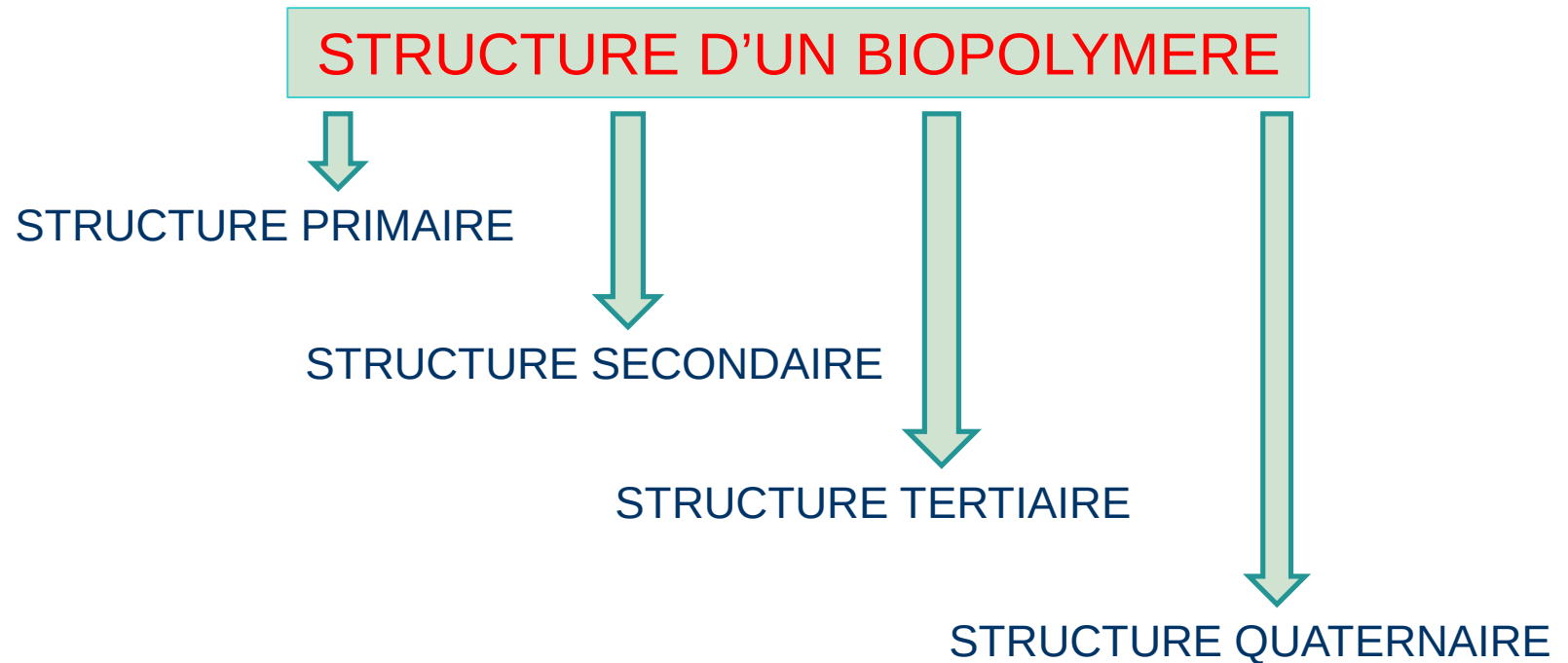
TRADUCTION REELLE ET UTILE
DE LA REALITE D'UNE MACROMOLECULE

Préciser les détails de structure de la macromolécule

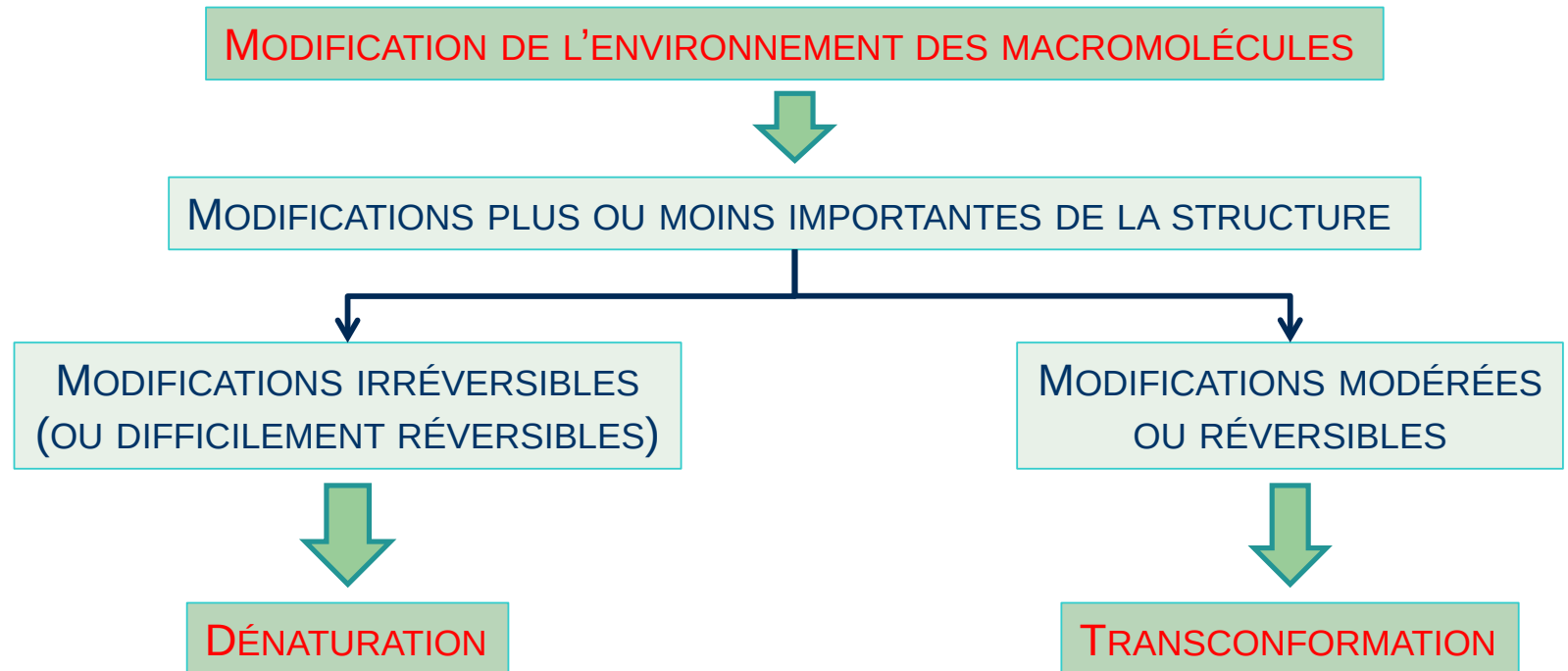
Préciser les arrangements des différents monomères, les uns par rapport aux autres

→ Détermination de la structure de la macromolécule

Biopolymères : structuration (1)

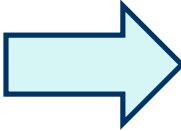


Biopolymères : modifications (1)



Biopolymères : modifications (2)

Dénaturation :

- Les différentes structures sont maintenues par de nombreuses liaisons possédant individuellement une énergie peu élevée ;
- Ces liaisons peuvent se rompre, entraînant la destruction de structures secondaires et tertiaires ;
- La macromolécule  pelote statistique.

**de très nombreux agents physiques ou chimiques
provoquent
la dénaturation de biopolymères**

Biopolymères : modifications (3)

Agents dénaturants : exemples (1)

- température

une élévation de température au dessus de 55-60° rompt la plupart des liaisons hydrogène des protéines : exemple d'enzymes qui perdent leur activité si celle-ci sont chauffées

- pH

une élévation du pH au dessus du pK des fonctions basiques ou une diminution au dessous de ce pK des groupements acides neutralise ces derniers et annule les forces d'interaction électrostatiques entraînant une dénaturation de la protéine

- Force ionique

la concentration en électrolyte modifie la charge des macromolécules donc toutes les forces électrostatiques qui sont mises en jeu dans le maintien de leur structure

- Pression

des pressions élevées (plusieurs MPa) entraînent des dénaturations irréversibles des protéines.

Biopolymères : modifications (4)

Agents dénaturants : exemples (2)

- **Dénaturation de surface**

les protéines sont très sensibles aux effets de surface. Elles sont dénaturées par formation de mousse et elles sont souvent absorbées par les parois de verre des récipients qui contiennent leurs solutions. (elles peuvent former des films superficiels qui n'entraînent pas forcément une dénaturation irréversible)

- **Rayonnement électromagnétiques et particulaires**

les radiations de ce type provoquent des modifications de la structure des acides aminés. Ces lésions locales entraînent des modifications irréversibles de protéines qui expliquent en partie l'effet biologique de ces rayonnements.

- **Agents chimiques**

oxydants et réducteurs : Ils modifient la structure chimique des monomères. Les dénaturations provoquées sont souvent irréversibles. Exemples d'application : antiseptiques,...

Solutions macromoléculaires

Propriétés - Caractérisation

Propriétés colligatives (1)

Loi de pression osmotique : Loi de Van't Hoff

$$\pi = C \cdot \frac{RT}{M}$$

- c = concentration pondérale
- R = constante des gaz parfaits
- M = masse molaire

Explication :

Van't Hoff écrit l'expression de la pression osmotique, en faisant l'analogie avec les gaz parfaits.

Propriétés hydrodynamiques (1)

Propriétés cinétiques (1)

- Notion de sédimentation

Processus physique simple qui facilite la séparation à partir de phases différentes, non miscibles, et de masses volumiques différentes

- solide – liquide :

phénomène de précipitation (le solide migre et se dépose au fond du contenant)

- liquide – liquide :

phénomène de décantation (le liquide de masse volumique plus élevée sédimente)

Remarque : Phénomène, simple, aidé de la pesanteur, tenant compte malgré tout de la poussée d'Archimède (masse apparente de la particule considérée)

Propriétés hydrodynamiques (2)

Propriétés cinétiques (2)

Diffusion de translation (Einstein, 1905)

$$D = \frac{kT}{f}$$

- D = coefficient de diffusion (Il dépend de la température et du coefficient de friction)
- f = coefficient de friction (Il dépend de la forme de la macromolécule et de la viscosité η du milieu dans lequel celle-ci se déplace).

Dans le cas où la macromolécule serait considérée comme sphérique (loi de Stokes) : $f = 6\pi\eta r$

Remarque : une macromolécule atteint rapidement une vitesse limite en raison des frottements qu'elle subit de la part des autres molécules.

Propriétés hydrodynamiques (3)

Propriétés cinétiques (3)

- Notion de centrifugation

Il est souvent utile d'accélérer le processus de sédimentation en modifiant l'accélération (exemple de la pesanteur)

Du fait du champ gravitationnel artificiel produit, le rapport de la vitesse v à laquelle sédimente la macromolécule vis-à-vis du champ de gravitation ($\omega^2 r$), est appelé constante (ou coefficient) de sédimentation S (donnée en Svedberg = 10^{-13} s)

$$S = v / \omega^2 r$$

Remarque : Cette caractéristique dépend de la masse molaire et du coefficient de friction (l'objectif peut être ici de déterminer la masse molaire M)

Propriétés hydrodynamiques (4)

Phénomène de viscosité

- Notion de viscosité intrinsèque η

Elle s'exprime comme :

$$\eta = \lim_{c \rightarrow 0} (\eta - \eta_0) / c$$

η_0 est la viscosité du solvant et c la concentration pondérale de la macromolécule

- Relation d'Einstein :

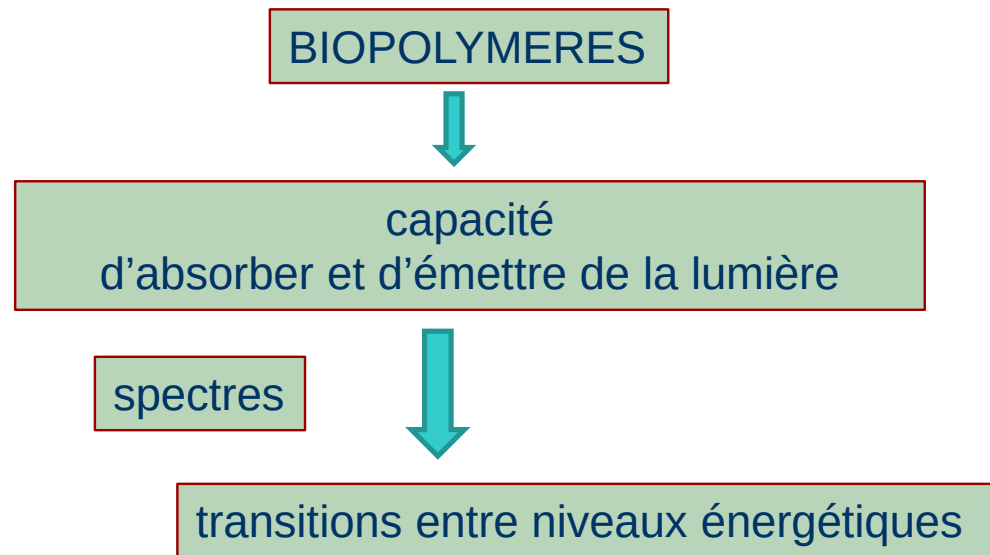
pour des particules rigides et sphériques, en concentration faible, la viscosité intrinsèque s'écrit :

$$\eta = \eta_0 + [\eta]c$$

$[\eta]$ est l'incrément de viscosité (qui vaut 2,5 pour une particule sphérique) et ρ la masse volumique de la particule considérée

Propriétés spectroscopiques (1)

Principe



Spectroscopie : informations sur la structure nucléaire, atomique, et moléculaire

Propriétés spectroscopiques (2)

Absorption de la lumière

la quantité de lumière absorbée dépend :

- de la longueur du trajet parcouru par le rayonnement lumineux qui traverse la particule
- de la concentration de la solution
- du coefficient d'extinction ε (loi de Beer Lambert)

Loi de Beer Lambert

$$A = \text{Log}_{10} I_0 / I = \varepsilon . c . L$$

I_0 : intensité du faisceau entrant ; I : intensité du faisceau émergent

c = concentration pondérale ; L : longueur du trajet optique (trajet de la lumière)

A est défini comme l'Absorbance (ou densité optique) de la solution macromoléculaire

Remarques : cette loi n'est valable que pour les solutions diluées

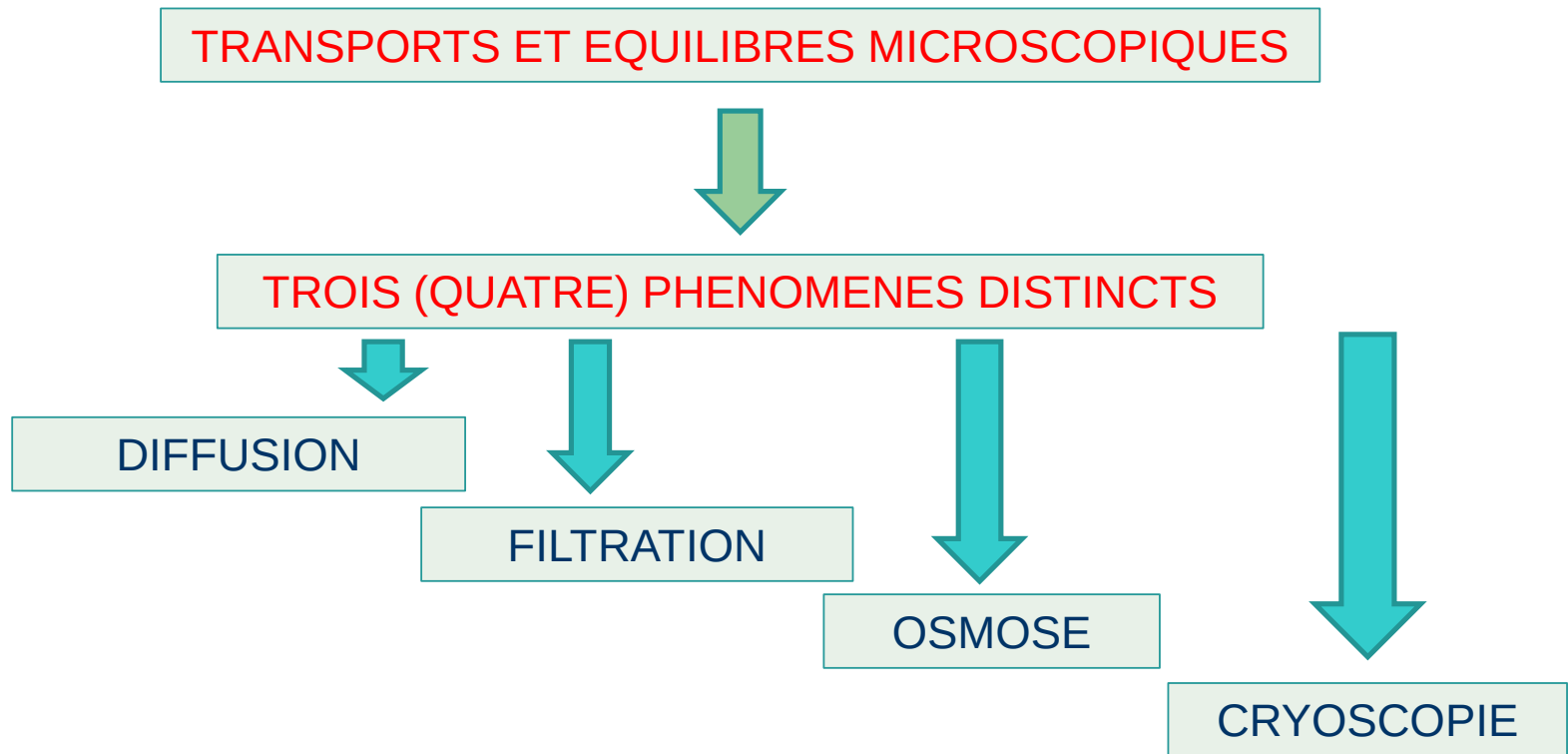
ε = caractéristique de la molécule étudiée (à longueur d'onde donnée)

Diffusion en phase liquide

Applications

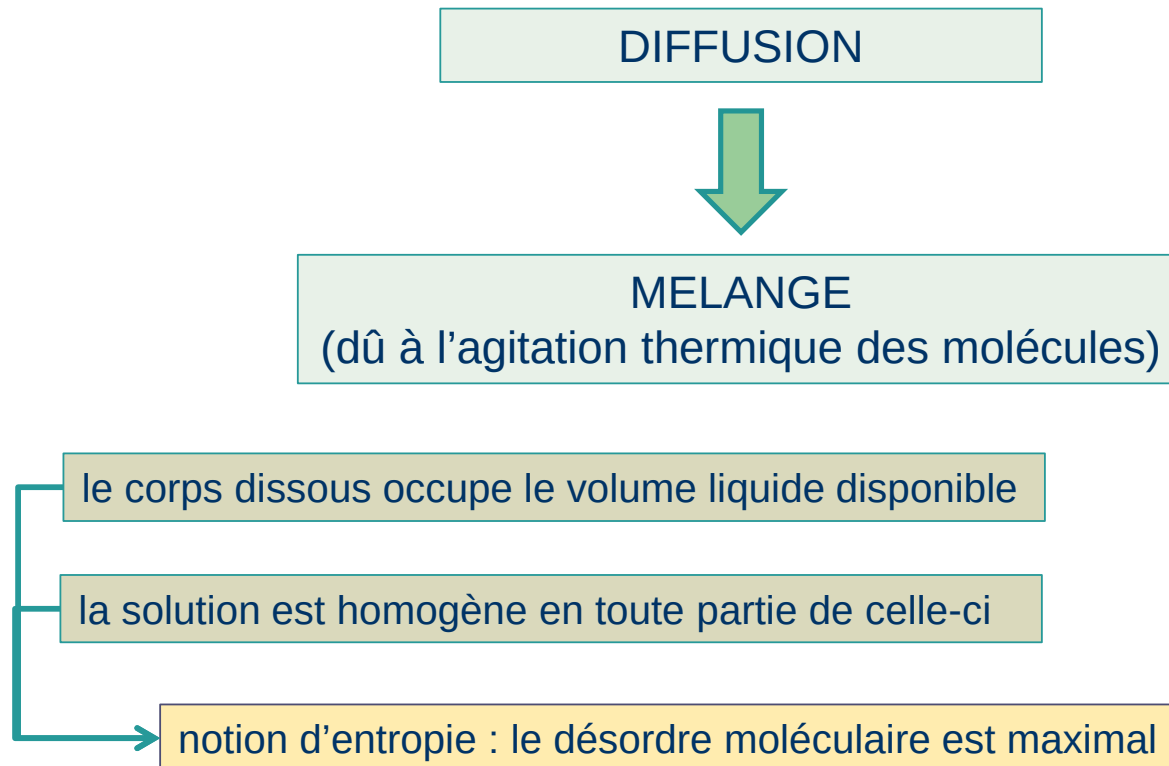


Introduction



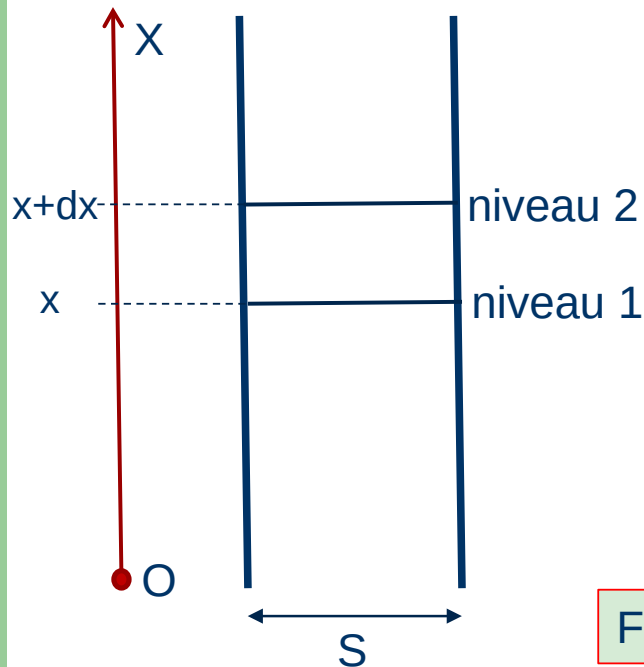
Phénomène de diffusion (1)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (1)



Phénomène de diffusion (2)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (2) : 1^{ère} loi de FICK



DEBIT DE DIFFUSION



rigoureusement

$$\frac{dm}{dt} = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \cdot S$$

Flux de substance

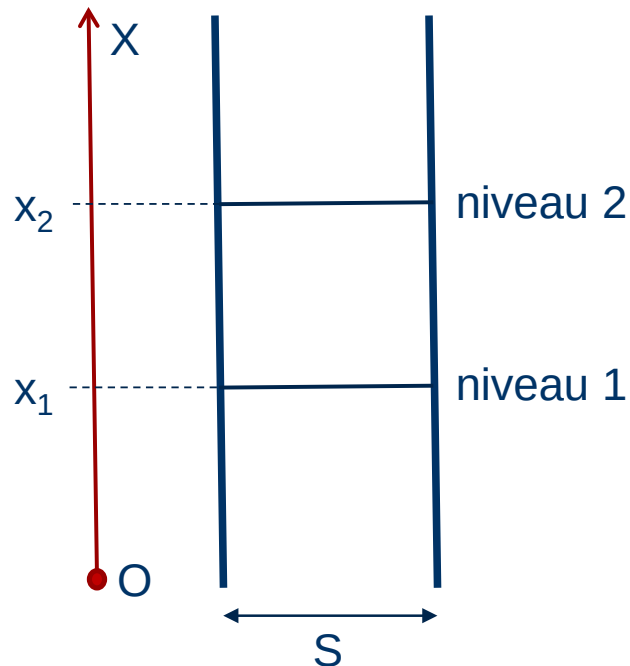


$$J_D = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$$

Flux de substance J_D : quantité de matière qui passe d'un compartiment à un autre, par unité de surface et par unité de temps (proportionnel au gradient - variation suivant x - de concentration).

Phénomène de diffusion (3)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (3)



DEBIT DE DIFFUSION



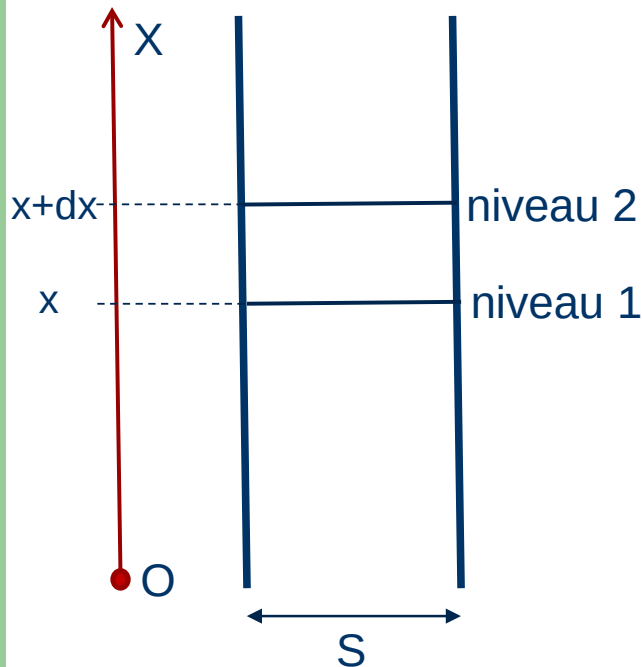
vision simplificatrice

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \cdot \frac{\Delta C}{\Delta x} \cdot S$$

hypothèse forte : D ne dépend que de la nature du solvant et du soluté

Phénomène de diffusion (4)

Diffusion en phase liquide, en milieu libre (4) : 2^{ème} loi de FICK



$$D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Equation plus « réelle »



détermination plus commode
du coefficient de diffusion D

Phénomènes de surface

Applications médicales

Introduction (1)

EXISTENCE DE FORCES DE COHESION
INTERATOMIQUES OU INTERMOLECULAIRES



PHENOMENES SUPERFICIELS EN PHASE LIQUIDE OU SOLIDE



SOLIDES



LIQUIDES



INTERFACE

Introduction (2)

PHENOMENES DE
SURFACE



RÔLE FONCTIONNEL CONSIDERABLE

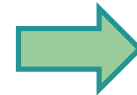
Les surfaces y ont un développement très important

Les surfaces sont le siège d'une intense activité moléculaire

Existence de forces de cohésion interatomiques ou intermoléculaires

Introduction (3)

CREATION DE
SURFACES NOUVELLES



CONSOMMATION D'ENERGIE

vrai pour les solides : fournir un travail contre les forces de cohésion

vrai pour les liquides : toute surface liquide tend spontanément à prendre une aire minimale

Remarques :

- exemple de la goutte liquide qui prend spontanément la forme sphérique qui correspond à l'aire minimale pour un volume donné.
- Exemple de gouttes d'huile dans une suspension (eau-huile) qui tendent à se rassembler, et qui a pour effet de diminuer l'interface eau-huile. Pour disperser la suspension, il est nécessaire de fournir de l'énergie.

Interface liquide – vapeur (1)

Tension superficielle

$$\delta W = \sigma \cdot \delta S$$

toute augmentation de surface δS



consommation d'énergie dW

Remarques :

- La définition de la tension superficielle σ suppose que les variations de surface sont réversibles et isothermes
- La tension superficielle traduit une énergie rapportée à une surface
- La tension superficielle de l'eau : la plus élevée
(due à l'importance de ses liaisons intermoléculaires)

Interface liquide – vapeur (2)

Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides

Surpression à l'intérieur d'une goutte (1) :

Soit une « goutte » de rayons de courbure principaux r_1 et r_2 dans un espace de pression P_0 , la membrane superficielle exerce une surpression δP . La pression P à l'intérieur de la « goutte » s'écrit :

$$\delta P = \sigma \cdot \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

pour une goutte sphérique de rayon r



$$\delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$

Interface liquide – vapeur (4)

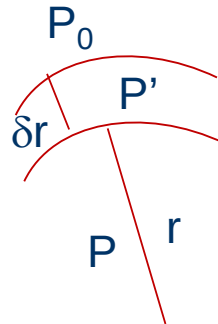
Phénomènes superficiels dans les gouttes liquides (3)

Surpression à l'intérieur d'une goutte (3) : application à la bulle de savon

Soit une bulle de savon de rayon r (pour la lame intérieure) et $r + \delta r$ (pour la lame extérieure). La surpression δP à l'intérieur de la bulle par rapport à l'extérieur

$$P' - P_0 = \frac{2 \cdot \sigma}{r + \delta r}$$

$$P - P' = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$$



$$\sim \delta P = \frac{4 \cdot \sigma}{r}$$

Remarque :

deux gouttes de rayons différents entrent en contact, et se fondent l'une dans l'autre, la plus grosse absorbant la plus petite.

la goutte résultante offre une surface plus petite que celle de la somme des deux gouttes originelles

Contact solide – liquide – air (1)

Notion de mouillabilité (1)

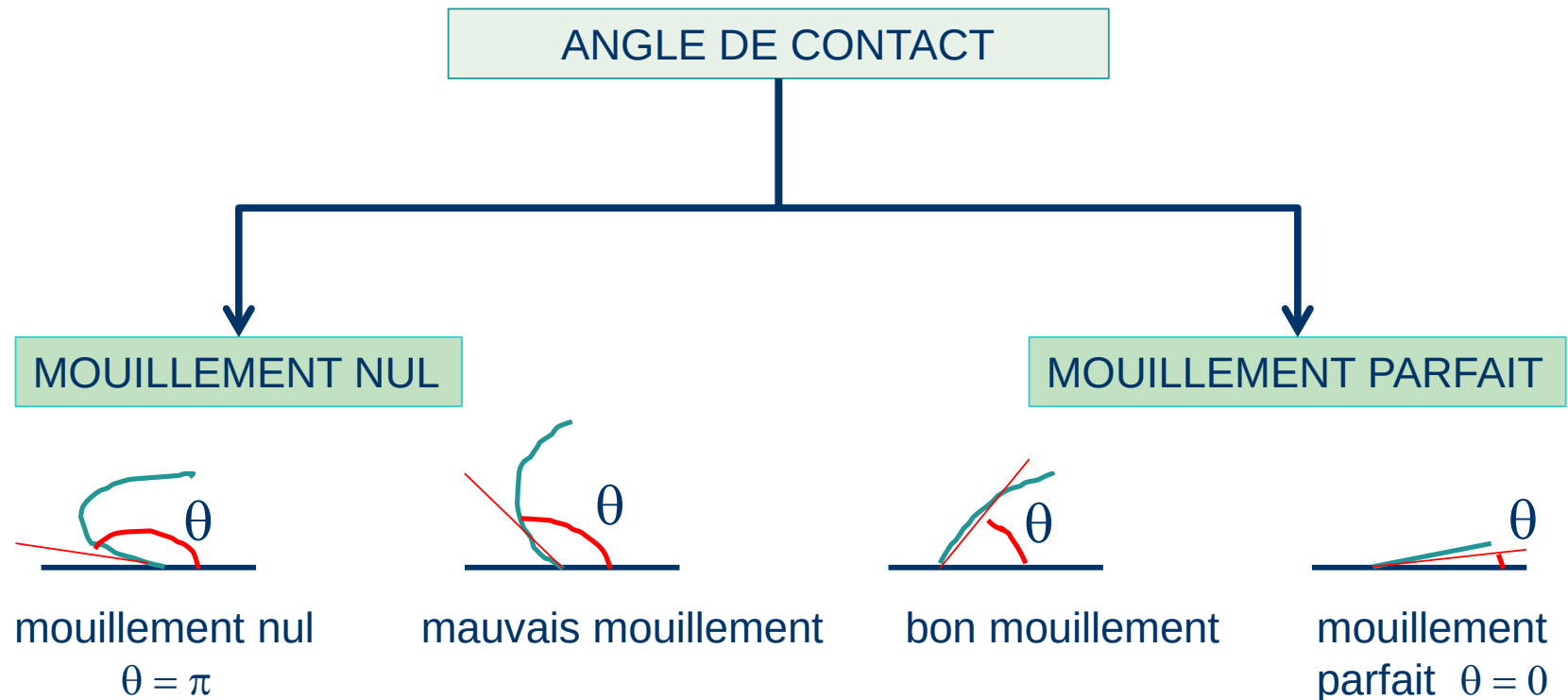


Remarque : mouillabilité ou non mouillabilité :

Il sera dit qu'un corps est mouillable par un liquide ou non mouillable par celui-ci

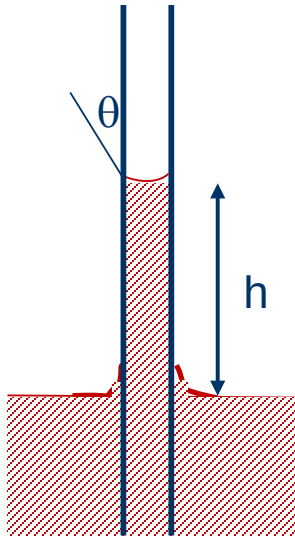
Contact solide – liquide – air (2)

Notion de mouillabilité (2) : angle de contact



Contact solide – liquide – air (4)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (2) : Loi de Jurin



LOI DE JURIN

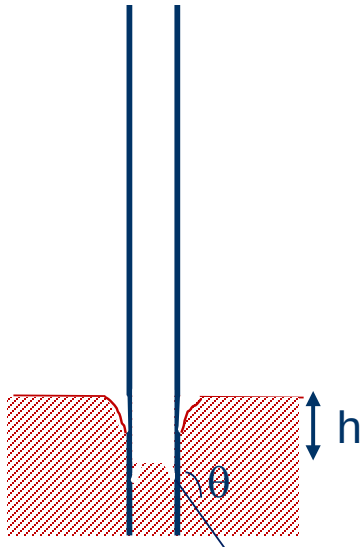


$$\sigma \cdot \cos\theta = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

Remarque : - dans le volume considéré, sont négligés les ménisques.
- la mesure de σ revient à la détermination de h

Contact solide – liquide – air (5)

Méthode statique de mesure de la tension superficielle (3) : Loi de Jurin



LOI DE JURIN



$$\sigma \cdot \cos\theta = \frac{h \cdot r \cdot \rho \cdot g}{2}$$

exemple qui caractérise un mauvais mouillement